

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-100215  
(43)Date of publication of application : 15.04.1997

---

(51)Int.Cl. A61K 7/04  
A61K 6/00

---

(21)Application number : 07-257350 (71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD  
(22)Date of filing : 04.10.1995 (72)Inventor : SHIRAISHI KATSUHIKO  
SAKURAI KIYOKAZU  
KOSAKA TETSUO  
UMENO TAKASHI  
HASEGAWA TOMOKO  
AMI KAZUHIRO

---

(30)Priority

Priority number : 06332181 Priority date : 13.12.1994 Priority country : JP  
07215487 02.08.1995 JP

---

(54) TOOTH COATING LIQUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating liquid for coloring the tooth or an artificial crown to white or an arbitrary color and having excellent dispersibility and obtain an application tool for the liquid.

SOLUTION: This coating liquid for tooth is produced by dispersing a color pigment represented by titanium oxide and pearlescent pigment or an extender pigment represented by tricalcium phosphate singly or in combination in an alcoholic solvent, mainly ethanol using N-methacryloylethyl N,N-dimethylammonium.α-N-methylcarboxybetaine.butyl methacrylate copolymer. Excellent dispersion stability, luster, applicability and fixability can be attained by the use of N-methacryloylethyl N,N-dimethylammonium.α-N-methylcarboxybetaine.butyl methacrylate copolymer singly or in combination with shellac and a vinyl acetate resin.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.01.2002  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number] 3534910  
[Date of registration] 19.03.2004  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-100215

(43)公開日 平成9年(1997)4月15日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
A 61 K 7/04  
6/00

識別記号

庁内整理番号

F I  
A 61 K 7/04  
6/00

技術表示箇所  
Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全13頁)

(21)出願番号 特願平7-257350

(22)出願日 平成7年(1995)10月4日

(31)優先権主張番号 特願平6-332181

(32)優先日 平6(1994)12月13日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平7-215487

(32)優先日 平7(1995)8月2日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72)発明者 白石 克彦

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式

会社研究開発センター内

(72)発明者 桜井 清和

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式

会社研究開発センター内

(72)発明者 高坂 哲夫

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式

会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

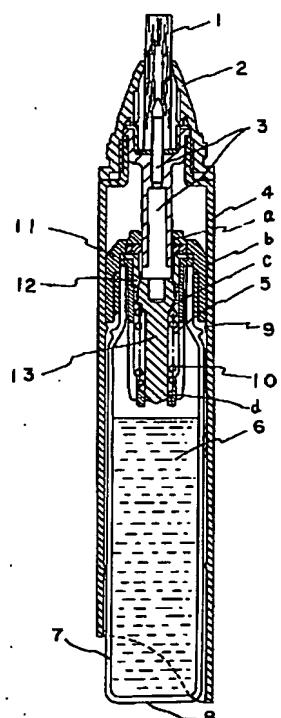
最終頁に続く

(54)【発明の名称】歯の塗布液

(57)【要約】

【課題】歯もしくは人工歯冠に用いる白色もしくは任意の色に着色する分散安定性に優れた塗布液および塗布具を得ること。

【解決手段】本発明は酒精系溶剤、主にエタノール中に酸化チタンやパール顔料に代表される着色顔料もしくはリン酸三カルシウムに代表される体質顔料を単独もしくは組み合わせてN-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシペタイン・メタクリル酸ブチル共重合体にて分散したことを特徴とした歯用塗布液である。この歯用塗布液はN-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシペタイン・メタクリル酸ブチル共重合体を単独またはセラックおよび酢酸ビニル樹脂と併用することによって、分散安定性、光沢、塗布性および固着性に優れるものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 N-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体とエタノールとを含む歯の塗布液。

【請求項2】 セラックおよび酢酸ビニル樹脂からなる群から選ばれた少くとも一種の樹脂を含む請求項1記載の歯の塗布液。

【請求項3】 顔料を含む請求項1もしくは2記載の歯の塗布液。

【請求項4】 顔料が酸化チタン、体质顔料および天然パール顔料からなる群から選ばれた少くとも一種である請求項4記載の歯の塗布液。

【請求項5】 塗布液全量に対して、N-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体の0.1～20重量%、セラックおよび酢酸ビニル樹脂からなる群から選ばれた少くとも一種の樹脂の5～30重量%、およびエタノール10～94.8重量%を含む歯の塗布液。

【請求項6】 塗布液全量に対して、N-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体の0.1～20重量%、セラックおよび酢酸ビニル樹脂からなる群から選ばれた少くとも一種の樹脂の5～30重量%、顔料の1～30重量%、およびエタノール10～94.8重量%を含む歯の塗布液。

【請求項7】 顔料として少くとも酸化チタンを含む請求項6の歯の塗布液。

【請求項8】 酸化チタンの一次粒子径が平均値で100nm以下である請求項7の歯の塗布液。

【請求項9】 N-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体とエタノールとを含む歯の塗布液を含む塗布液収容管および先端に塗布部を具備してなる歯美容塗布具。

【請求項10】 先端の塗布部、該塗布部を包持する口金、該口金と連接された外軸から外形状を形成し、該外軸に前記塗布液収容管が挿着され、該収容管がバルブ、液導入部を介して先端の塗布部に連通することからなる請求項9記載の歯美容塗布具。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、歯もしくは人工歯冠に用いる白色もしくは任意の色に着色する塗布液および歯美容塗布具に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 歯に光沢、輝き、白さなどの美容効果をあげるための歯美容塗布剤が知られている。特開平4-82821には、50重量%のセラック・エタノール溶

液90gに対して水10gを加えた溶液、および50重量%セラック・エタノール溶液80gに対し、櫻茶抽出液5g、魚鱗箔ペースト5g、ショ糖脂肪酸エステル0.5%、水溶液10gを加えた均一溶液が歯の美容剤として開示されている。また特開平05-058844には、エタノール400gに酢酸ビニル樹脂400gを加えた溶液に水185gを加えた後アクリル酸エステルコポリマーエマルジョン(11%)15gを加えた溶液、およびエタノール360gに酢酸ビニル樹脂480gを加えた溶液に、水80g、無機ゲル化剤30g、パール顔料20gを順に加えて分散し、さらにアクリル酸エステルコポリマーエマルジョン(45%)30gを加えた均一溶液が歯科美容用組成物として開示されている。しかしながら、セラック、酢酸ビニル樹脂とともに顔料の分散性が良くない上、酢酸ビニル樹脂は耐水性および固定性が悪く塗膜が剥離し易くなる欠点がある。また、セラックは経時安定性が悪く、顔料を分散した直後は程良い分散状態であっても常温で1週間程度顔料の凝集、沈降が起こる。酸化チタン、ベンガラ、鉄黒、パール顔料などの比重が大きいものは時間と共に沈降するが、この沈殿物を液中に再分散した場合これが凝集したり固体の堆積物とならず、元のように分散するいわゆる再分散性のよい塗布液が望まれる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は上記従来の問題点を解決することであり、人体に安全で、固定性、耐水性に優れた塗膜形成能を有し、顔料を含む場合は分散安定性が良好な、歯冠上に塗布した後も美しい光沢を長時間保つことのできる歯の塗布液および歯美容塗布具を提供することである。本願発明における分散安定性とは、長期間にわたって顔料分散性を示すこと、時間と共に顔料は沈降するが振盪などで容易に元のように分散する再分散性を示すこと、またはこれら両方の性質を意味する。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題について検討を重ねた結果、特定の共重合体を含むエタノール溶液を用いることにより上記課題を解決するすぐれた歯の塗布液を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 本発明の歯の塗布液は、N-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体とエタノールとを含むことを特徴とする。

## 【0006】 好ましい実施態様としては、

(1) 塗布液全量に対して、N-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体の0.1～20重量%、セラックおよび酢酸ビニル樹脂からなる群から選ばれた少くとも一種の樹脂の5～30重量

%、およびエタノール10~94.8重量%を含む歯の塗布液。

【0007】(2) 塗布全量に対して、N-メタクリロイルエチルN、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体の0.1~20重量%、セラックおよび酢酸ビニル樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂の5~30重量%、顔料の1~30重量%、およびエタノール10~94.8重量%を含む歯の塗布液。が示される。好ましい顔料としては、酸化チタン、体质顔料および天然パール顔料からなる群から選ばれた少なくとも一種が示される。酸化チタンは一次粒子径が平均値で100nm以下のものが好ましい。

【0008】本発明の歯美容塗布具は、N-メタクリロイルエチルN、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体とエタノールとを含む歯の塗布液を含む塗布液収容管、先端に塗布部を具備することからなる。好ましくは、塗布具の外形状が先端の塗布部、該塗布部を包持する口金、該口金と連接された外軸からなり、該外軸に前記塗布液収容管が挿着され、該収容管がバルブ、液導入部を介して先端の塗布部に連通することからなる。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の歯の塗布液に用いる樹脂は、N-メタクリロイルエチルN、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体であり、分子中にカチオン基とアニオン基とを有する両性イオンポリマーである。通常無水エタノール溶液として用いられ、その溶液は30%無水エタノール溶液で50~200cps(30°C)、40%無水エタノール溶液で500~2000cps(30°C)〔ブルックフィールド型粘度計による〕のものである。この共重合体は顔料分散性、塗膜固着性の向上に効果を示す。具体例として、三菱化学(株)製の"ユカフォーマー・AM-75"の38~42%無水エタノール溶液〔ブルックフィールド型粘度計による粘度500~2000cps(30°C)〕のグレード番号"201"~"204"、28~32%無水エタノール溶液〔ブルックフィールド型粘度計による粘度50~200cps(30°C)〕のグレード番号"202"~"R205"~"R206"を示すことができる。その含有量は、塗布液全量に対して0.01~40重量%である。塗布液に含有する顔料の種類と量にもよるが、通常0.01%以上から顔料分散剤として効力を発揮する。0.01%未満では安定な分散効果が得られないか、もしくは必要な量の顔料が分散できない。該共重合体を多量に添加した場合、耐水性、光沢度、顔料の再分散性などは優れるものの、塗布液としての経時安定性がやや劣ってくること、塗布膜が厚くなりすぎてかえって塗布面から剥離し易くなること、粘度が高くなつて塗布

性が悪くなることなどの弊害を生じる。そのため40%が最大の含有量と考えられる。実用上の含有量は0.1~20重量%である。これは顔料を使用せずに透明感のある光沢剤として歯に塗布する場合に、光沢が確認できる最低の樹脂配合量が0.1%であること。また、多量の顔料を多量の樹脂で分散した場合には、粘度が高くなり塗布性能が悪くなる上、塗膜が厚くなつて剥離し易くなるなどの弊害があるために20重量%を超えると好ましくない。最も好ましい含有量の範囲は0.1~10重量%である。1%以下の低い含有量では固着性が不足するが、顔料の分散安定性は良い。5%以上の含有量の場合に従来品を上回る固着性が得られる反面、顔料の量で違もあるが概ね10%を超えると塗布性が悪くなる。

【0010】さらに、従来使用されているセラックや酢酸ビニル樹脂などの樹脂と併用して用いることもできる。その含有量は塗布液に対して5~30重量%である。5%未満だと固着性を上げる効果は得られず、30%を超えると塗布性を著しく損なうことになる。前述のように、本発明に用いる前記共重合体1%以下の低い含有量では固着性が不足するが、顔料の分散安定性は良い。このような場合にセラックや酢酸ビニル樹脂などの樹脂と併用し光沢と固着性を得ることができる。

【0011】本発明の歯の塗布液の主溶剤としてエタノールが好ましく用いられるが、人体に安全でN-メタクリロイルエチルN、N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体を溶解する溶剤で、不快臭を伴わない、口腔内で支障のないものであればどのようなものを使用しても構わない。

【0012】本発明の塗布液に用いる顔料で着色成分としては、カーボンブラック、平均粒子径が100nm以上のチタンホワイト(酸化チタン)、チタンブラック、亜鉛華、べんがら、酸化クロム、鉄黒、コバルトブルー、アルミナホワイト、酸化鉄黄、ビリジアン、硫化亜鉛、リトポン、カドミウムエロー、朱、ガドミウムレッド、黄鉛、モリブデードオレンジ、ジンククロメート、ストロンチウムクロメート、ホワイトカーボン、群青、鉛白、紺青、マンガンバイオレット、アルミニウム粉、真鍮粉などの無機顔料、C.I.16185、C.I.45430、C.I.16255、C.I.45410、C.I.45440、C.I.45100、C.I.19140、C.I.15985、C.I.42053、C.I.42090、C.I.73015、C.I.15850、C.I.15585、C.I.15630、C.I.45170、C.I.15800、C.I.15880、C.I.12120、C.I.45380、C.I.26100、C.I.73360、C.I.17200、C.I.12085、C.I.45370、C.I.12075、C.I.21110、C.I.15510、C.I.45425、C.I.45350、

C. I. 47005, C. I. 47000, C. I. 21090, C. I. 61570, C. I. 61565, C. I. 59040, C. I. 42095, C. I. 73000, C. I. 42052, C. I. 69825, C. I. 42090, C. I. 20170, C. I. 60725, C. I. 45190, C. I. 15865, C. I. 26105, C. I. 16155, C. I. 16150, C. I. 14700, C. I. 12140, C. I. 15620, C. I. 11725, C. I. 14600, C. I. 12100, C. I. 11680, C. I. 18950, C. I. 10316, C. I. 11380, C. I. 11390, C. I. 13065, C. I. 18820, C. I. 10020, C. I. 42085, C. I. 61520, C. I. 74160, C. I. 60730, C. I. 20470などの有機顔料および酸性染料のレーキ顔料をあげることができる。

【0013】またパール顔料としては、魚鱗箔、各種雲母チタン、セリサイト、マスコパイト、アコヤ貝未、アワビ貝未、タカセ貝未などを示すことができる。

【0014】更に歯に使用するという特殊性から、着色力が殆どない一般に体質顔料が使用される。その体質顔料としては、パライト粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸石灰粉、沈降性炭酸カルシウム、石膏、アスベスト、クレー、シリカ粉、微粉ケイ酸、軽藻土、タルク、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、グロスホワイト、サチンホワイト、磷酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイトなどが示され、透明感のある自然な白色が得られる。中でもヒドロキシアパタイト、磷酸三カルシウム、炭酸カルシウムなどは歯の構成成分に近いので好ましい材料である。

【0015】酸化チタンは白くかつ隠ぺい性が高いので歯を白く見せるためには優れた顔料である、通常、比重が4前後の一次平均粒子径が200nm前後の一般的な酸化チタンが使用されるが、一次平均粒子径が100nm以下の微粒子酸化チタンは、塗布液中の沈降速度が著しく遅く、沈降固化の問題が発生しないので好ましく用いられる。

【0016】これら着色成分は口腔内に使用するので人体に対する安全性は十分に考慮されなければならない。食品添加物として認められたものや経口毒性の低いものから選ばるべきである。

【0017】本発明の歯の塗布液には、必要に応じて界面活性剤、香料、油脂、難揮発性炭化水素類などの添加剤を加えることができる。界面活性剤の使用は歯冠と塗布膜と界面の物理的接着力、唾液などに対する耐水性および耐久性を向上させる効果がえられる。香料は口腔内に塗布するときの不快臭をマスキングしたり、逆に使用感を向上させたりする効果が得られる。また、難揮発性の界面活性剤や香料など、油脂および難揮発性炭化水素類などは、N-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体やセラック、酢酸ビニル樹脂などの可塑剤としても作用するものがあり、この可塑剤効果により塗布膜の固着性、耐久性、柔軟性がさらに向上する。

アンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体やセラック、酢酸ビニル樹脂などの可塑剤としても作用するものがあり、この可塑剤効果により塗布膜の固着性、耐久性、柔軟性がさらに向上する。

【0018】本発明の歯の塗布液はN-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体をエタノールなどに溶解し、しかる後に平均分子径が100nm以下の微粒子酸化チタンを添加して、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ニーダー、ホモジナイザー、超音波分散機などで分散処理を行って酸化チタン分散液を調製し、更に固着性や色相など歯用塗布液としての性能を考慮して樹脂および界面活性剤、香料、さらには顔料およびその分散体などを必要に応じて添加することを基本とするが、全ての材料を一度に混合して分散処理を行っても何等問題はない。

【0019】本発明の歯美容塗布具は、N-メタクリロイルエチルN, N-ジメチルアンモニウム・ $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸ブチル共重合体

20 とエタノールとを含む歯の塗布液を含む塗布液収容管、先端に塗布部を具備してなる。具体例としては、図1の歯美容塗布具を示すことができる。すなわち、外観の形状は刷毛などで形成される塗布部1、該塗布部を包持するプラスチック製の口金2、該口金と連接された外軸4から構成される。この外軸4に前記塗布液収容管7が挿着され、該収容管がバルブ5、液導入部3を介して先端の塗布部1に連通する。図1はバルブ5が閉まった状態を示している。すなわち、バルブ中のバネ10によって

30 塗布液収容管挿着部11が塗布具後端方向に摺動して抜け止め9で止められ、ノック部8が塗布具の後端に位置する。塗布具使用時に塗布部1を下に向けてノック部8を押すと塗布液収容管挿着部11が外軸4の内壁とインキ導入部3の外壁に沿って前方に摺動して弁座12と弁棒13が離れてバルブが開放状態となり、塗布液6がバルブ5、液導入部3を通って塗布部1に流出される(図1のa, b, c, d)はそれぞれ摺動時の摺接面を示す)。

【0020】40 【実施例】次に実施例を持って本発明を更に詳細に説明する。実施例および比較例で得られた塗布液を用いて以下の試験を行った。

#### 試験1——再分散性試験1(沈降試験)

所定の塗布液の100mlを内径1cmの密閉キャップ付き試験管に採り、室温で1カ月間静置して沈降物と上澄みの界面の高さを測る。高いほど沈降物が嵩だく、再分散性がよいと判断した。

#### 試験2——再分散性試験2(経時的実使用試験)

実施例および比較例で得られた塗布液を図1の塗布具に充填し、上向きに1カ月間静置した後、上下に約20

cm、約1Hz程度の速さで約1分間振動を与えてガラス板に筆記した描線と塗布具に充填してすぐ筆記した描線との色相・濃度を比較して目視にて違いを判断した。

{◎} …殆ど変わりなし。 {○} …色相もしくは濃度にわずかに変化あり。 {△} …色相もしくは濃度に多少の変化あり。 {×} …極端に薄いまたは書けない。 {—} …初期から書けない。

### 試験3—固着性試験

実施例および比較例で得られた塗布液を図Iの塗布具に充填し、20名のモニターの上下2本の前歯に塗布し、\*10

#### (着色液1)

|   |     |
|---|-----|
| エタノール   | 88% |
| 共重合体 “ユカフォーマーAM75 201”<br>(40%エタノール溶液；三菱化学(株)商品名) | 6%  |
| 酸化チタン “Titanium Dioxide P25”<br>(平均粒子径21nm；デグサ社製) | 6%  |

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液1を得た。※ ※ 【0023】

#### (着色液2)

|   |       |
|---|-------|
| エタノール   | 13.3% |
| 共重合体 “ユカフォーマーAM75 202”<br>(30%エタノール溶液；三菱化学(株)商品名) | 66.7% |
| 酸化チタン “MT-500SA”<br>(平均粒子径30~50nm；ティカ(株)社製)       | 20%   |

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液2を得た。★ ★ 【0024】

#### (着色液3)

|   |        |
|---|--------|
| エタノール   | 49.95% |
| 共重合体 “ユカフォーマーAM75 204”<br>(40%エタノール溶液；三菱化学(株)商品名) | 10%    |
| 酸化チタン “MT-500B”<br>(平均粒子径30~50nm；ティカ(株)社製)        | 40%    |
| 黄酸化鉄  | 0.05%  |

以上をビーズミルにて1時間混練して得着色液3を得た。☆☆【0025】

☆

#### (着色液4)

|   |       |
|---|-------|
| エタノール   | 79.9% |
| 共重合体 “ユカフォーマーAM75 205”<br>(30%エタノール溶液；三菱化学(株)商品名) | 10%   |
| 酸化チタン “MT-100S”<br>(平均粒子径50~70nm；ティカ(株)社製)        | 10%   |
| 黄5号A1レーキ  | 0.1%  |

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液4を得た。◆◆【0026】

#### (着色液5)

|  |     |
|--|-----|
| エタノール                                      | 88% |
| 共重合体 “ユカフォーマーAM75 201”<br>(前記40%エタノール溶液)   | 6%  |
| 酸化チタン “CR-50”<br>(平均粒子径250nm前後；石原産業(株)商品名) | 6%  |

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液5を得た。\* \* 【0027】

#### (着色液6)

|       |     |
|-------|-----|
| エタノール | 60% |
|-------|-----|

\* 3時間後に塗膜の変化を調べた。

{◎} …殆ど変化なし。 {○} …多少の変化はあるが塗膜が全面に残存している。 {△} …変化あるが塗膜の残存あり。 {×} …塗膜が殆どまたは全く残存していない。

【0021】実施例および比較例に歯の塗布液を調製するための原液として、以下に示す着色液を調製した。  
(以下の%は重量%を示す)

#### 【0022】

9

|                        |     |
|------------------------|-----|
| セラック "透明白ラック乾燥品 GBN-D" | 10  |
| 〔(株)岐阜セラック製造所商品名〕      | 20% |
| 酸化チタン "MT-500SA" (前記)  | 20% |

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液6を得た。\* \* 【0028】

(着色液7)

|                        |        |
|------------------------|--------|
| エタノール                  | 49.95% |
| 共重合体 "ユカフォーマーAM75 204" |        |
| (前記40%エタノール溶液)         | 10%    |
| 酸化チタン "CR-50" (前記)     | 40%    |

黄酸化鉄

0.05%

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液7を得た。※ ※ 【0029】

(着色液8)

|                        |       |
|------------------------|-------|
| エタノール                  | 79.9% |
| セラック "透明白ラック乾燥品 Z-GBN" |       |
| 〔(株)岐阜セラック製造所商品名〕      | 10%   |
| 酸化チタン "MT-100S" (前記)   | 10%   |

黄5号A1レーキ

0.1%

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液8を得た。★ ★ 【0030】

(着色液9)

|                        |        |
|------------------------|--------|
| エタノール                  | 39.95% |
| 共重合体 "ユカフォーマーAM75 202" |        |
| (前記30%エタノール溶液)         | 30%    |
| 酸化チタン "CR-50" (前記)     | 30%    |

黄酸化鉄

0.05%

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液9を得た。☆ ☆ 【0031】

(着色液10)

|                        |     |
|------------------------|-----|
| エタノール                  | 50% |
| 共重合体 "ユカフォーマーAM75 204" |     |
| (前記40%エタノール溶液)         | 10% |

体质顔料 ヒドロキシアパタイト

40%

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液10を得た。◆ 【0032】◆

(着色液11)

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| エタノール                       | 88% |
| セラック "透明白ラック乾燥品 GBN-D" (前記) | 6%  |
| 酸化チタン "CR-50" (前記)          | 6%  |

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液11を得た。\* 【0033】\*

(着色液12)

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| エタノール                       | 39.95% |
| セラック "透明白ラック乾燥品 GBN-D" (前記) | 30%    |
| 酸化チタン "CR-50" (前記)          | 30%    |
| 黄酸化鉄                        | 0.05%  |

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液12を得た。\* 【0034】\*

(着色液13)

|                 |     |
|-----------------|-----|
| エタノール           | 50% |
| 酢酸ビニル樹脂         | 10% |
| 体质顔料 ヒドロキシアパタイト | 40% |

以上をビーズミルにて1時間混練して着色液13を得た。

## 【0035】(実施例1)

|       |     |
|-------|-----|
| エタノール | 80% |
| 着色液1  | 20% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、歯の塗布液を得た。

\*

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| エタノール                     | 45% |
| セラック“透明白ラック乾燥品 GBN-D”(前記) | 25% |
| 着色液3                      | 28% |
| 天然パール顔料“シェルパールH”          | 2%  |

〔(株)角八魚鱗箔商品名〕

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、歯の塗布液を得た。

\*

|         |     |
|---------|-----|
| エタノール   | 60% |
| 酢酸ビニル樹脂 | 20% |
| 着色液2    | 20% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、歯の塗布液を得た。

★

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| エタノール                     | 50% |
| セラック“透明白ラック乾燥品 Z-GBN”(前記) | 15% |
| 酢酸ビニル樹脂                   | 15% |
| 着色液4                      | 20% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、歯の塗布液を得た。

☆

|       |     |
|-------|-----|
| エタノール | 80% |
| 着色液5  | 20% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、塗布液を得た。

◆

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| エタノール                     | 45% |
| セラック“透明白ラック乾燥品 GBN-D”(前記) | 25% |
| 着色液7                      | 28% |
| 天然パール顔料“シェルパールH”          | 2%  |

〔(株)角八魚鱗箔商品名〕

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、塗布液を得た。

\*

|         |     |
|---------|-----|
| エタノール   | 60% |
| 酢酸ビニル樹脂 | 20% |
| 着色液6    | 20% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、塗布液を得た。

\*

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| エタノール                     | 50% |
| セラック“透明白ラック乾燥品 Z-GBN”(前記) | 15% |
| 酢酸ビニル樹脂                   | 15% |
| 着色液8                      | 20% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、塗布液を得た。

結果を表2に示す。

【0043】実施例1～4、比較例1～4で得られた塗布液の組成比率を表1に示す。また、その塗布液の試験

【0044】

【表1】

|            |                       | 実施例   |        |         |         | 比較例    |        |         |        |
|------------|-----------------------|-------|--------|---------|---------|--------|--------|---------|--------|
|            |                       | 1     | 2      | 3       | 4       | 1      | 2      | 3       | 4      |
| 塗布液組成(重量%) | エタノール                 | 98.32 | 60.946 | 71.998  | 67.38   | 98.32  | 60.946 | 72.000  | 65.98  |
|            | 樹脂<br>コカフォーマーAM75-201 | 0.48  |        |         |         | 0.48   |        |         |        |
|            | " 202                 |       |        | 4.002   |         |        |        |         |        |
|            | " 204                 |       | 0.840  |         |         |        | 0.840  |         |        |
|            | " R205                |       |        |         | 0.60    |        |        |         |        |
|            | セラック GBN-D            |       | 25.000 |         |         |        | 25.000 | 4.000   |        |
|            | " Z-GBN               |       |        |         | 15.00   |        |        |         | 17.00  |
|            | *1 酢酸ビニル樹脂            |       |        | 20.000  | 15.00   |        |        | 20.000  | 15.00  |
|            | 酸化チタン(標準品)            |       |        |         |         | 1.20   | 11.200 |         |        |
|            | " (21nm)              | 1.20  |        |         |         |        |        |         |        |
|            | " A(30~50nm)          |       |        | 4.000   |         |        |        | 4.000   |        |
|            | " B(30~50nm)          |       | 11.200 |         |         |        |        |         |        |
|            | " (50~70nm)           |       |        |         | 2.00    |        |        |         | 2.00   |
|            | 天然パール                 |       |        | 2.000   |         |        |        | 2.000   |        |
|            | 黄酸化鉄                  |       |        | 0.014   |         |        |        | 0.014   | 0.02   |
|            | 黄色4号Alレーキ             |       |        |         | 0.02    |        |        |         |        |
|            |                       | 合計    | 100.00 | 100.000 | 100.000 | 100.00 | 100.00 | 100.000 | 100.00 |

\*1 固形分換算

【0045】

【表2】

|      | 試験1(cm) | 試験2 | 試験3 |
|------|---------|-----|-----|
| 実施例1 | 2.0     | ◎   | ◎   |
| " 2  | 2.5     | ◎   | ◎   |
| " 3  | 2.5     | ◎   | ○   |
| " 4  | 2.0     | ◎   | ◎   |
| 比較例1 | 1.0     | ○   | ○   |
| " 2  | 0.5     | △   | △   |
| " 3  | 1.0     | ○   | △   |
| " 4  | 0.5     | △   | △   |

\* 【0046】(実施例5)

20

30

\*

エタノール 63 %  
 セラック "透明白ラック乾燥品 GBN-D" (前記) 25 %  
 着色液1 10 %  
 パール顔料 "Timiron Supersilk"  
 (マイカチタン:メルク社製) 2 %

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、歯の塗布液を得  
 た。※

エタノール 60 %  
 酢酸ビニル樹脂 20 %  
 着色液10 20 %

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、歯の塗布液を得  
 た。★

エタノール 55 %  
 共重合体 "ユカフォーマーAM75 202"  
 (前記30%エタノール溶液) 30 %  
 着色液9 10 %  
 天然パール顔料 "シェルパールH"  
 [(株)角八魚鱗箔商品名] 5 %

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、歯の塗布液を得た。  
\* 【0049】(実施例8)

\*

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| エタノール                     | 75% |
| セラック“透明白ラック乾燥品 Z-GBN”(前記) | 15% |
| 着色液4                      | 10% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、歯の塗布液を得た。  
※ 【0050】(実施例9)

※

|  |      |
|--|------|
| エタノール  | 99%  |
| 共重合体“ユカフォーマーAM75 R205S”<br>(30%エタノール溶液；三菱化学(株)商品名) | 0.5% |
| 酸化チタン“CR-50”(前記)                                   | 0.5% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、歯の塗布液を得た。  
★ 【0051】(実施例10)

★

|  |     |
|--|-----|
| エタノール  | 70% |
| 共重合体“ユカフォーマーAM75 206”<br>(30%エタノール溶液；三菱化学(株)商品名) | 10% |
| 酸化チタン“CR-50”(前記)                                 | 20% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、歯の塗布液を得た。  
☆ 【0052】(比較例5)

☆

|  |     |
|--|-----|
| エタノール                                      | 63% |
| セラック“透明白ラック乾燥品 GBN-D”(前記)                  | 25% |
| 着色液11                                      | 10% |
| パール顔料“Timiron Supersilk”<br>(マイカチタン：メルク社製) | 2%  |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、塗布液を得た。◆ ◆ 【0053】(比較例6)

|         |     |
|---------|-----|
| エタノール   | 60% |
| 酢酸ビニル樹脂 | 20% |
| 着色液13   | 20% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、塗布液を得た。\* \* 【0054】(比較例7)

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| エタノール                             | 75% |
| セラック“透明白ラック乾燥品 GBN-D”(前記)         | 10% |
| 着色液12                             | 10% |
| 天然パール顔料“シェルパールH”<br>〔(株)角八魚鱗箔商品名〕 | 5%  |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、塗布液を得た。※ ※ 【0055】(比較例8)

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| エタノール                     | 75% |
| セラック“透明白ラック乾燥品 Z-GBN”(前記) | 15% |
| 着色液8                      | 10% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、塗布液を得た。★ ★ 【0056】(比較例9)

|                  |      |
|------------------|------|
| エタノール            | 99%  |
| 酢酸ビニル樹脂          | 0.5% |
| 酸化チタン“CR-50”(前記) | 0.5% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、塗布液を得た。☆ ☆ 【0057】(比較例10)

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| エタノール                     | 70% |
| セラック“透明白ラック乾燥品 Z-GBN”(前記) | 10% |
| 酸化チタン“CR-50”(前記)          | 20% |

以上をホモジナイザーで1時間攪拌し、塗布液を得た。試験結果を表4に示す。

【0058】実施例5～10、比較例5～10で得られ

た塗布液の組成比率を表3に示す。また、その塗布液の

【表3】

|  |            | 実施例            |        |         |        |        |        | 比較例    |        |         |        |        |        |
|--|------------|----------------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
|  |            | 5              | 6      | 7       | 8      | 9      | 10     | 5      | 6      | 7       | 8      | 9      | 10     |
| 塗<br>布<br>液<br>組<br>成<br>(重<br>量<br>%) | エタノール      | 72.16          | 71.20  | 82.095  | 83.69  | 99.35  | 77.00  | 71.80  | 70.00  | 78.995  | 82.99  | 99.00  | 70.00  |
|  | 樹脂<br>*1   | ユカフ-7-AM75-201 | 0.24   |         |        |        |        |        |        |         |        |        |        |
|  |            | " 202          |        | 9.900   |        |        |        |        |        |         |        |        |        |
|  |            | " 204          | 0.80   |         | 0.30   |        |        |        |        |         |        |        |        |
|  |            | " R205         |        |         |        |        |        |        |        |         |        |        |        |
|  |            | " R205S        |        |         |        | 0.15   |        |        |        |         |        |        |        |
|  |            | " 206          |        |         |        |        | 3.00   |        |        |         |        |        |        |
|  |            | セラック GBN-D     | 25.00  |         |        | 15.00  |        | 25.60  |        | 13.000  |        |        |        |
|  |            | " Z-CBN        |        |         |        |        |        |        |        | 16.00   |        |        | 10.00  |
|  |            | 酢酸ビニル樹脂        |        | 20.00   |        |        |        |        | 22.00  |         |        | 0.50   |        |
| 顔<br>料                                 | 酸化チタン      | 0.60           |        | 3.000   | 1.00   | 0.50   | 20.00  | 0.60   |        | 3.000   | 1.00   | 0.50   | 20.00  |
|  | マイカチタン     | 2.00           |        |         |        |        |        | 2.00   |        |         |        |        |        |
|  | 天然ペール      |                |        | 5.000   |        |        |        |        |        | 5.000   |        |        |        |
|  | ヒドロキシアバタイト |                | 8.00   |         |        |        |        |        | 8.00   |         |        |        |        |
|  | 黄酸化鉄       |                |        | 0.005   |        |        |        |        |        | 0.005   |        |        |        |
|  |            |                |        |         | 0.01   |        |        |        |        |         | 0.01   |        |        |
|  | 合計         | 100.00         | 100.00 | 100.000 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.000 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

\*1 固形分換算

【0060】

【表4】

|      | 試験1(cm) | 試験2 | 試験3 |
|------|---------|-----|-----|
| 実施例5 | 1.0     | ○   | ○   |
| " 6  | 1.5     | ○   | △   |
| " 7  | 1.5     | ○   | ○   |
| " 8  | 1.0     | ○   | ○   |
| " 9  | 1.0     | ○   | ○   |
| " 10 | 1.0     | △   | ○   |
| 比較例5 | 0.5     | △   | △   |
| " 6  | 0.5     | △   | ×   |
| " 7  | 0.5     | ×   | ×   |
| " 8  | 0.5     | ×   | ×   |
| " 9  | <0.5    | ×   | ×   |
| " 10 | <0.5    | ×   | ×   |

20

30

\*

エタノール 74%

セラック "透明白ラック乾燥品 GBN-D" (前記) 25%

共重合体 "ユカフオーマーAM75-R205S"

(前記30%エタノール溶液) 1%

以上をマグネチックスターラーで1時間攪拌し、歯の塗 ★【0062】(実施例12)

布液を得た。 ※

エタノール 90%

共重合体 "ユカフオーマーAM75-R205S"

(前記30%エタノール溶液) 10%

以上をマグネチックスターラーで1時間攪拌し、歯の塗 ★【0063】(比較例11)

布液を得た。 ★

エタノール 75%

セラック "透明白ラック乾燥品 GBN-D" (前記) 25%

以上をマグネチックスターラーで1時間攪拌し、塗布液 \* 【0064】(比較例12)  
を得た。

\*

エタノール 97%  
セラック“透明白ラック乾燥品 GBN-D”(前記) 3%

以上をマグネチックスターラーで1時間攪拌し、塗布液  
を得た。

【0066】

【0065】実施例11、12および比較例11、12  
で得られた塗布液の詳細な組成比率を表5に示す。ま  
※

【表5】

|             |                 |  | 実施例  |     | 比較例 |     |
|-------------|-----------------|--|------|-----|-----|-----|
|             |                 |  | 11   | 12  | 11  | 12  |
| 液<br>組<br>成 | エタノール           |  | 74.7 | 97  | 75  | 97  |
|             | 樹脂 ユカフォーマー R205 |  | 0.3  | 3   |     |     |
|             | セラック GBN-D      |  | 25   |     | 25  | 3   |
| 合 計         |                 |  | 100  | 100 | 100 | 100 |

樹脂は固形分換算

【0067】

【表6】

|       | 試験1(cm) | 試験2 | 試験3 |
|-------|---------|-----|-----|
| 実施例11 | なし      | ◎   | ○   |
| " 12  | "       | ◎   | ○   |
| 比較例11 | "       | ◎   | △   |
| " 12  | "       | ◎   | △   |

【0068】

【発明の効果】本発明の歯の塗布液は顔料分散安定性が良好でかつ固着性が良く、簡便な塗布具に充填できるため塗布性も良好である。

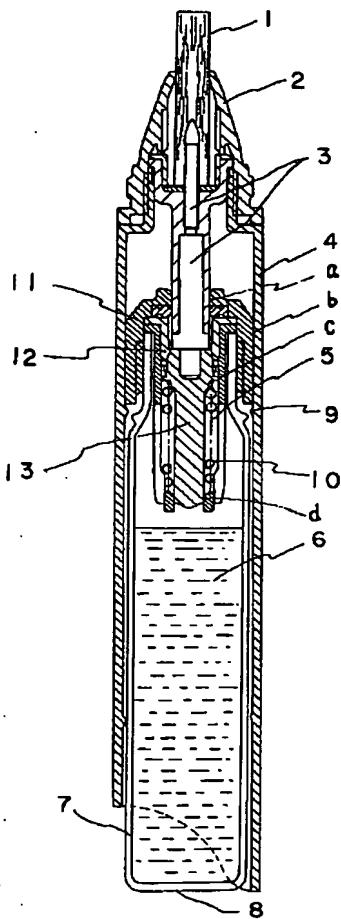
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のインキ組成物の塗布具の断面図である。

【符号の説明】

1 塗布部(刷毛)  
2 口金(プラスチック製)  
20 3 液導入部  
4 外軸  
5 バルブ  
6 塗布液  
7 塗布液収容管(内軸)  
8 ノック部  
9 抜け止め  
10 バルブ中のバネ  
11 塗布液収容管挿着部  
12 弁座  
30 13 弁棒  
a 摺接面  
b "  
c "  
d "

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成7年12月14日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項4】 顔料が酸化チタン、体质顔料および天然パール顔料からなる群から選ばれた少くとも一種である請求項3記載の歯の塗布液。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0013】またパール顔料としては、魚鱗箔、各種雲母チタン、セリサイト、マスコバイト、アコヤ貝未、アワビ貝未、タカセ貝未などを示すことができる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【図1】本発明の歯美容塗布具の断面図である。

## フロントページの続き

(72)発明者 梅野 高  
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式  
会社研究開発センター内

(72)発明者 長谷川 知子  
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式  
会社研究開発センター内

(72)発明者 網 一弘  
群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式  
会社研究開発センター内